# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-106105

(43)Date of publication of application: 22.04.1997

(51)Int.CI.

9/087 G03G

G03G 9/09

G03G 9/08

(21)Application number: 08-220324

(71)Applicant: RICOH CO LTD

(22)Date of filing:

02.08.1996

(72)Inventor: TOMITA MASAMI

YAGUCHI HIROSHI **ASAHINA YASUO IWAMOTO YASUTAKA** MIYAMOTO SATOSHI

SUZUKI TOMOMI

(30)Priority

Priority number: 07222708

Priority date: 08.08.1995

Priority country: JP

## (54) COLOR TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain good fixing property without applying an oil on a fixing roller, to improve glossiness and transparency and to prevent offset at high temp. by using two kinds of binder resin having different softening points and dispersing a specified wax in the binder resin.

SOLUTION: This toner consists of at least a binder resin, coloring agent and wax. The binder resin contains a binder resin (A) having 85-110° C softening point and a binder resin (B) having 115-135° C softening point compatible with each other and moreover, the binder resin has dispersion of wax having 65-90° C melting point which is insoluble with the binder resin. Namely, by using the binder resin (A) having 65-90° C softening point and the binder resin (B) having 115-135° C softening point which are soluble with each other, viscosity of the toner decreases during fixing and the toner is sufficiently molten to give gloss and transparency. The cohesion strength among molecules hardly decreases, which hardly causes offset. Moreover, by dispersing the wax having 65-90° C melting point and incompatible to the binder resin in the binder resin, enough offset resistance can be obtd.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] [Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平9-106105

(43)公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.CL <sup>4</sup>		袋別起导	庁内整理番号	ΡI			技術表示箇所
G03G	9/087			G03G	9/08	331	
	9/09					361	
	9/08					366	

#### 審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全 14 頁)

(21)出顧掛号	特顧平8-220324	(71)出顧人	000008747
			株式会社リコー
(22)出顧日	平成8年(1996)8月2日		京京都大田区中周込1丁目3番6号
		(72)発明者	宮田 正実
(31)優先權主張書号	特醫平7222708		東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
(32)優先日	平7 (1995) 8月8日		会社リコー内
(33)優先權主張国	日本 (JP)	(72) 発明者	矢口 宏
			東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
			会社リコー内
		(72) 発明者	朝比东 安雄
			京京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
	•		会社リコー内
		(74)代理人	<b>弁理士 池浦 敏明 (外1名)</b>
			最終頁に絞く

#### (54) 【発明の名称】 カラートナー

#### (57)【要約】

【課題】 定者ローラーにオイルを塗布することなし に、②良好な定着性を示し、②光沢性、透明性が高く、 ③高温オフセットが十分に防止されるフルカラートナー を提供すること。

【解決手段】 少なくとも結若樹脂、着色剤及びワックスからなるトナーにおいて、前記結若樹脂は互に相溶する軟化点85~110℃の結若樹脂Aと軟化点115~135℃の結若樹脂Bを含み、しかも結若樹脂中に結若樹脂とは非相溶の融点65~90℃のワックスが分散されているものとする。

(2)

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも結着樹脂、着色剤及びワックスからなるトナーにおいて、前記結着樹脂は互に相溶する軟化点85~110℃の結着樹脂Aと軟化点115~135℃の結着樹脂Bを含み、しかも結着樹脂中に結着樹脂とは非相溶の融点65~90℃のワックスが分散されていることを特徴とするカラートナー。

1

【請求項2】 前記結若樹脂A及びBの分子量分布において、いずれも分子量LogMが3.5~4.5のメイ\*

 $08M\%3.5\sim4.50\times4*$   $CH_{3}$   $H\leftarrow OR^{2}\frac{1}{2}C=C-C+R^{2}O\frac{1}{2}H$ (I)

(式中、R\*は炭素数2~4のアルキレン差であり、 x. yは正の整数であり、その和の平均値は2~16である。)で示されるジオール成分と、

 ロ. 2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低※

 R<sup>2</sup> - CH - COOH

¦ СН₂-СООН

[ft3]

R<sup>2</sup>-CH-COOH | R<sup>2</sup>-CH-COOH

(式中R<sup>4</sup>, R<sup>4</sup>は炭素数4~20の飽和若しくは不飽和の炭化水素基である、)で示される2個カルボン酸若しくはその無水物を含有する酸成分、又は該カルボン酸若しくはその無水物に更にトリメリット酸若しくはその無水物を含有する酸成分、とを縮合量合して得られるボリエステル樹脂であることを特徴とする請求項3記載のカ 30 ラートナー。

【請求項5 】 前記結着樹脂に非相溶のワックスの分子 量分布Mw/Mnが1.0~1.2であることを特徴と する請求項1記載のカラートナー。

【請求項6】 前記結若樹脂に非相溶のワックスがエステル系又はオレフィン系のワックスであることを特徴とする請求項1又は5記載のカラートナー。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の居する技術分野】本発明は、電子写真法、静電 40 記録法等により形成された静電潜像を現像するためのカラートナー、特に定着装置にオイルを必要としないカラートナーに関する。

[0002]

【従来の技術】近年、電子写真方式を用いたハードコピーは、白黒からフルカラーへの展開が急速になされつつあり、フルカラーの市場は特に拡大している。フルカラー電子写真法によるカラー画像形成は、一般に3原色であるイエロー、マゼンタ、シアンの3色のカラートナー又はそれに黒色を加えた4色を用いて全ての色の再現を

\* ンピークを持つことを特徴とする請求項 1 記載のカラー トナー。

【請求項3】 前記結若樹脂A及びBがポリエステル樹 脂又はポリオール樹脂からなることを特徴とする請求項 1又は2記載のカラートナー。

【請求項4】 前記ポリエステル樹脂が、

イ. 下記の一般式(|)

【化1】

(11)

(111)

行なうものである。その一般的方法は、まず原稿からの 光をトナーの色と補色の関係にある色分解光透過フィル ターを通して光導電層上に静電潜像を形成する。次いで 現像、転写工程を経てトナーは支持体に保持される。次 いで前述の工程を順次複数回行い、レジストレーション を合せつつ、同一支持体上にトナーは重ね合せられ、た だ一回のみの定着によって最終のフルカラー画像が得ら れる。

【0003】との様な、複数回の現像を行ない。定着工程として同一支持体上に色の異なる数種のトナー像の重ね合せを必要とするカラー電子写真法では、カラートナーが持つべき定着特性はきわめて重要な要素である。すなわち、定着したカラートナーは、トナー粒子による乱反射を出来る限り抑え、適度の光沢性やつやが必要である。また、トナー層の下層にある異なる色調のトナー層を妨げない透明性を有し、色再現性の広いカラートナーでなければならない。

【りりり4】一方、カラートナーの定着に用いられる定若器は、表面剥離性の優れた材料を用いたローラーを用いるものの、ローラー表面にオイルを塗布したものが殆どである。ところが、離型性を増すための多量のオイル塗布は、転写紙のオイル汚れ、コストアップ、オイルを収納するタンクのスペースが必要になり、定着器が大型化する等の問題がある。

あるイエロー」でゼンターシアンの3色のカラートナー 【① 0 0 5 】一般に、カラートナーの定若にオイルを塗 又はそれに黒色を加えた4色を用いて全ての色の再現を 50 布する理由は、以下の通りである。すなわち、一般にカ

http://www6.ipdl.jpo.go.jp/tjcontentdb.ipdl?N0000=20&N0400=image/gif&N0401=/NS/... 02/01/31

ラートナーは白黒ブリント用の黒トナーに対して、定着 加熱時に、より熱溶融性を増し、低粘度化して、光沢や 透明性を得る必要がある。しかし、このような樹脂を用 いたトナーは、熱溶融時の分子間凝集力が低下しやすく なるため、定着ローラーを通過時に熱ローラーへのトナ 一の付着性が増して、高温オフセット現象が発生する。 従って、この高温オフセットを防止するために、定着ロ ーラーにオイルを塗布して、定者ローラーへのトナーの 付着性を低減することが一般的である。

【1)006】また、定若ローラーへオイルを塗布しな い、いわゆるオイルレストナーが試みられており、一般 的にワックスをトナー中に分散させることが提案されて いる。しかし、カラートナーの場合、前述のように、低 粘度化したトナーからワックスが十分に染み出す必要が あり、オフセット防止することが困難である。また、白 黒プリント用の黒トナーの様に、高粘性のトナーの場合 には、トナーの熱溶融時の分子間凝集力が高いため、ワ ックスが少量染み出すことでオフセットが防止できる が、十分なトナーの溶融は行なわれておらず、光沢や、 透明性が不十分である。

【0007】詳しく説明すると、結若樹脂として特定の ポリエステル樹脂を使用したカラートナーが種々提案さ れている(例えば、特公平8-12475号、特別平5 -158282号、特開平7-3339()3号公報等) がオイルレスでは耐オフセット性が不十分であったり、 **微量のオイル塗布を必要とする場合がある。また、結若** 特腊の分散液の基価7~30%のトナーが提集されてい る (特開平5-158281号公報) が、これもオイル レスでは耐オフセット性が不十分である。また、特定の ポリエステル樹脂に特定のシリコーンワニスを加え、そ 30 子量しogMが3.5~4.5のメインピークを持つと れに顔料を加えたマゼンタトナー(特別昭51-144 625号公報) や特定のポリエステル樹脂を用い、結若 樹脂とワックスの屈折率を限定したトナー(特増平7-333904号公報)が提案されているが、高い光沢を 得ることが困難である。更に、ポリオレフィンワックス を含む顔科分散樹脂を含有し、結若樹脂と顔料分散用樹 脂のSP値の差を規定したカラートナー(特別平7-2 19274号公報)及び該トナーを用いる定者ローラー\*

\*が表面層にフッ素樹脂で被覆された弾性層を有するもの であること(特別平7-311479号公報)が提案さ れているが、オイルレス性を付与するのに、ポリオレフ ィンワックスの効果のみを期待するのは十分ではない。 また、特定の物性を有するエステルワックスを含有する トナー (特闘平8-50367号、特闘平8-5036 8号各公報)が提案されており、エステルワックスの分 子量や組成を規定しているが、定着時に瞬時にワックス の染み出しが行なわれず、オフセットが発生する場合が 10 ある。以上のことから明らかなように、オイルを用いな い定着装置に使用可能で、耐オフセット性、十分な光沢 性、透明性を有するカラートナーは、得られていないの が現状である。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は上記 従来技術の実情に鑑みてなされたものであって、フルカ ラートナーにおいて、定着ローラーにオイルを塗布する ことなく、②良好な定着性を示し、②光沢性、透明性が 高く、3高温オフセットが十分に防止されるフルカラー 20 トナーを提供することを目的とする。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明によれば、第一 に、少なくとも結若樹脂、着色剤及びワックスからなる トナーにおいて、前記結着樹脂は互に相溶する軟化点8 5~110℃の結若樹脂Aと軟化点115~135℃の 結着樹脂Bを含み、しかも結着樹脂中に結着樹脂とは非 相溶の融点65~90℃のワックスが分散されているこ とを特徴とするカラートナーが提供される。第二に、前 記結若樹脂A及びBの分子量分布において、いずれも分 とを特徴とする上記第一に記載したカラートナーが提供 される。第三に、前記結着樹脂A及びBがポリエステル 樹脂又はポリオール樹脂からなることを特徴とする上記 第一又は第二に記載したカラートナーが提供される。第 四に、前記ポリエステル樹脂が、

イ、下記の一般式(1) 【化1】

(II) 又(III)

[ft2]

(式中、R\*は炭素数2~4のアルキレン益であり、 x. yは正の整数であり、その和の平均値は2~16で ある。)で示されるジオール成分と、

ロ、2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低※ R3-CH-COOH

(11)

※級アルキルエステルからなる群から遺ばれる下記一般式

CH2-COOH

[113]

RI-CH-COOH

R2-CH-COOH

(式中R\*. R\*は炭素数4~20の飽和若しくは不飽和の炭化水素基である、)で示される2価カルボン酸若しくはその無水物を含有する酸成分、又は該カルボン酸若しくはその無水物に更にトリメリット酸若しくはその無水物を含有する酸成分、とを縮合量合して得られるボリエステル樹脂であることを特徴とする上記第三に記載したカラートナーが提供される。第五に、前記結若樹脂に 10 非祖帝のワックスの分子量分布MW/Mnが1. 0~1. 2であることを特徴とする上記第一に記載したカラートナーが提供される。第六に、前記結若樹脂に非相容のワックスがエステル系又はオレフィン系のワックスであることを特徴とする上記第一又は第五に記載したカラートナーが提供される。

5

[0010]

【発明の実施の形態】以下、本発明の内容を具体的に示す。電子写真方式におけるカラー画像を得るための加熱定着ローラーを用いた加圧定着方式において、本発明者 20 5が検討の結果。本発明の構成からなるカラートナーを用いることにより、定着ローラーにオイルの塗布を行わなくても、十分な耐オフセット性を得ることが可能となった。すなわち、互いに祖溶する軟化点85~110℃の結若樹脂Aと、軟化点115~135℃の結若樹脂Bを含有することで、定若時にトナーが低粘度化し、十分な溶融が起こる為に、光沢や透明性を得ることが可能となり、更に分子間の凝集力の低下が発生しにくく、オフセットが発生しにくくなる。また、結若樹脂AとBは互いに混練時に祖溶する必要があり、祖溶せずに樹脂間の 30 界面が存在する場合には、光の屈折が界面で発生し、透明性が悪化する場合が多い。

【0011】また、結若樹脂A、Bの軟化点は上記の範囲が好ましく。上記範囲よりも低い場合には、オフセットが発生しやすくなり、更にトナーの保存時にブロッキングが発生しやすくなる。逆に、上記範囲よりも高い場合には、光沢や透明性が不十分となる。また、結若樹脂AとBの配合比率は、20:80~80:20の重量比とすることが好ましい。一方、一種類の結若樹脂で軟化点が結若樹脂AとBの中間のものを単独で用いた場合には、十分な耐オフセット性、光沢、透明性を得ることが困難でもる。

【0012】更に、結着樹脂とは非相溶の融点65~9 0℃のワックスが結着樹脂中に分散されているため、定 着時にワックスがトナー表面からしみ出して、定着ロー ラーにオイルを塗布しない状態においても、十分な耐オ フセット性を有する。ここで、ワックスは結着樹脂と非 相溶であることが好ましく。相溶する場合には定着時の ワックスのしみ出し効果がなくなり。オフセットが発生 しやすくなる。また、ワックスの融点は上記範囲である (III)

ことが好ましく、上記範囲よりも低い場合には、トナーの保存時のブロッキングが発生しやすくなり、オフセットが発生しやすくなる場合がある。逆に、上記範囲よりも高い場合には、定若ローラー温度が低い領域でオフセットが発生しやすくなる場合がある。

【0013】なお、結若樹脂の軟化点は以下の様に測定した。高架式フローテスター(CFT-500)(島津製作所製)を用い、ダイスの細孔の径1mm、加圧20 kg/cm,、昇温速度6℃/minの条件で、1cm'の試料を溶融流出させたときの流出開始点から流出終了点の高さの1/2に相当する温度を軟化点とする。

【0014】また、ワックスの融点は以下の様に測定した。理学電機社製のRigaku THERMOFLE X TG8110型により、昇温速度10℃/minの条件にて測定し、吸熱曲線の主体極大ビークを融点とする。

0 【0015】また、結若樹脂同士の組溶状態や、ワックスの結若樹脂への分散状態は、透過型電子顕微鏡を用いて確認することができ、本発明における相溶及び非相溶の定義は、透過型電子顕微鏡を用いた倍率10万倍での拡大写真にもとづくものである。

【りり16】また、結岩樹脂A及びBの分子量分布において、いずれも分子量LogMが3.5~4.5の間にメインピークを持つこと、すなわち結岩樹脂AとBの分子量のレベルを一定範囲内として近づけることが好ましい。と言うのは、結岩樹脂AとBの分子量の差が大きい場合には、一定の定岩温度にて均一なトナーの溶融による定若が不可能となる場合があり、定若されたトナー面の平滑性が損なわれ、速度な光沢、高い透明性が得られず、更に耐オフセット性が弱まる場合があるためである。ところが、上記分子量の範囲の場合には、特にこれちの安定性が向上する。

【0017】なお、結着樹脂の分子量測定は、以下の通りに行なった。

【GPCによる分子量測定】40℃の恒温信中でカラムを安定させ、溶離液としてTHFを1ml/minの流40速で流し、試料温度0.05~0.5重量%に調整した試料のTHF溶液を200μl注入して測定を行なう。資料の分子量は、あらかじめ作成した検量線に基づき、リテンションタイムから決定した分子量分布より算出した。このときの検量線は、数種類の単分散ポリスチレンを領準試料として作成したものである。

分析カラム: Excelpak SEC-G14/G1 6/G18

[横河アナリティカルシステムズ(株)製]

ワックスのしみ出し効果がなくなり、オフセットが発生 【0018】また、本発明に用いられる結着樹脂は、ボ しやすくなる。また、ワックスの融点は上記範囲である 50 リエステル樹脂、ポリオール樹脂の内、いずれかの樹脂 (5)

からなることが特に好ましい。これらの樹脂は、本発明 の結着樹脂A、B共に同一の樹脂であっても、異なる樹 脂であっても良い。また、これらの樹脂は、光沢、透明 性、対オフセット性に特に優れている。

【0019】ポリエステル樹脂として、各種のタイプの\*

(式中、R\*は炭素数2~4のアルキレン基であり、 x. yは正の整数であり、その和の平均値は2~16で ある。)で示されるジオール成分と、

ロ、2価以上の多価カルボン酸、その無水物及びその低※

【化3】

(式中R1, R1は炭素数4~20の飽和若しくは不飽和 の炭化水素基である、)で示される2個カルボン酸若し くはその無水物を含有する酸成分、又は該カルボン酸若 しくはその無水物に更にトリメリット酸若しくはその無 水物を含有する酸成分、とを縮台重合して得られるポリ エステル樹脂である。

【1)()2()】また、上記ポリエステル樹脂においては、 酸成分(ロ)の残余の化合物としては、フタル酸、イソ フタル酸、テレフタル酸、マレイン酸、フマル酸及びそ れらの無水物、及びそれらの低級アルキルエステルなど 30 の化合物が使用できる。また、前記一般式(11)又は(1 II)で示される化合物の例としては、nードデセニルと はく酸、n-ドデシルこはく酸、n-ブチルこはく酸、 イソードデセニルとはく酸、イソーオクチルとはく酸等 のこはく酸誘導体が挙げられる。これらのこはく酸誘導 体を導入することにより、トナーとしての低温時の定着 性が十分で、更に光沢も向上する。

【0021】また、前記一般式(1)で示されるジオー ルの倒としては、ポリオキシプロピレン(2,2)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロバン、ボ 40 リオキシエステル(2)-2,2-ビス(4-ヒドロキ シフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2、2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ボ リオキシプロピレン(16)-2,2-ビス(4-ヒド ロキシフェニル) プロパン 等が挙げられる。なお、ジ オール成分に下記のような2官能以上のポリヒドロキシ 化合物を、約5 モル%以下使用することもできる。エチ レングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、 ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、水素

10% 級アルキルエステルからなる群から選ばれる下記一般式 (II) 又 (III) [{t2}

(II)

(111)

ーテル化ポリヒドロキシル化合物等。

【0022】上記ポリエステル樹脂は、通常ポリオール 成分と多価カルボン酸成分とを不活性ガス雰囲気中で1 80~250℃の温度で縮重合することによって製造す ることができる。

【0023】また、ポリオール樹脂としては、各種のタ イブのものが使用できるが、本発明においては、特にボ リオール樹脂として、Qエポキシ樹脂と、Q2面フェノ ールのアルキレンオキサイド付加物若しくはそのグリシ ジルエーテルと、3エポキシ基と反応する活性水素を分 子中に1個有する化合物と、@エポキシ樹脂基と反応す る活性水素を分子中に2個以上有する化合物を反応して なるポリオールを用いることが好ましい。更にまた、① のエポキシ樹脂は、数平均分子量の钼異する少なくとも 2種以上のピスフェノールA型エポキシ樹脂であること が特に好ましい。この場合のポリオール樹脂は、良好な 光沢、透明性を付与し、耐オフセット性に効果がある。 【0024】本発明に用いられるエポキシ樹脂は、好ま しくはピスフェノールAやビスフェノールF等のビスフ ェノールとエピクロロヒドリンを結合して得られたもの である。エポキシ樹脂は安定した定着特性や光沢を得る ために、数平均分子量の钼違する少なくとも2種以上の ビスフェノールA型エポキシ樹脂で、低分子量成分の数 平均分子量が360~2000であり、高分子量成分の。 数平均分子量が3000~10000であることが好ま しい。更に、低分子量成分が20~50wt%。高分子 、量成分が5~40wt%であることが好ましい。低分子 量成分が多すぎたり、分子量360より更に低分子の場 合は、光沢が出すぎたり、更には保存性の悪化の可能性 添加ビスフェノールA、ソルビトール、又はそれらのエー50 がある。また、高分子成分が多すぎたり、分子至100

**(6)** 

特別平9-106105

(1) より更に高分子の場合は、光沢が不足したり、更に は定着性の悪化の可能性がある。

【0025】本発明で用いられる化合物として、2価フ ェノールのアルキレンオキサイド付加物としては、以下 のものが例示される。エチレンオキサイド、プロビレン オキサイド、ブチレンオキサイド及びこれらの混合物と ビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノー\* \*ルとの反応生成物が挙げられる。得られた付加物をエピ クロロヒドリンや8-メチルエピクロロヒドリンでグリー シジル化して用いてもよい。特に下記一般式 (IV) で表 わされるピスフェノールAのアルキルオキサイド付加物 のジグリシジルエーテルが好ましい。

[0026]

[化4]

(IV)

(式中、Rは‐CH」‐CH」‐, ‐CH」‐CH(C H,) -又は-CH,-CH,-CH,-益であり、また n、mは繰り返し単位の数であり、各々1以上であって  $n+m=2\sim6$   $\nabla\delta\delta$ 

【りり27】また、2価フェノールのアルキレンオキサ イド付加物着しくはそのグリシジルエーテルが、ポリオ ール樹脂に対して10~40wt%含まれていることが 20 好ましい。ここで量が少ないと、カールが増すなどの不 具合が生じ、またn+mが7以上であったり、量が多す ぎると、光沢が出すぎたり、更には保存性の悪化の可能 性がある。

【0028】本発明で用いられるエポキシ基と反応する 活性水素を分子中に1個有する化合物としては、1価フ ェノール類、2級アミン類、カルボン酸類がある。1価 フェノール類としては、以下のものが例示される。フェ ノール、クレゾール、イソプロピルフェノール。アミノ フェノール、ノニルフェノール、ドデシルフェノール、 キシレノール、p-クミルフェノール等が挙げられる。 2級アミン類としては、ジエチルアミン、ジプロビルア ミン、ジプチルアミン、N-メチル (エチル) ピペラジ ン、ピペリジンなどが挙げられる。また、カルボン酸類 としては、プロビオン酸、カプロン酸などが挙げられ

【0029】本発明の主鎖にエポキシ樹脂部とアルキレ ンオキサイド部を有するポリオール樹脂を得るために は、種々の原料組合せが可能ではある。例えば、両末端 グリシジル基のエポキシ樹脂と両端末グリシジル基の2 40 価フェノールのアルキレンオキサイド付加物を、ジハラ イドやジイソシアネート、ジアミン、ジオチール、多価 フェノール、ジカルボン酸と反応させることにより得る ことができる。このうち、2価のフェノールを反応させ るのが反応安定性の点で最も好ましい。また、ゲル化し ない範囲で多価フェノール類や多価カルボン酸類を、2 価フェノールと併用するのも好ましい。ここで、多価フ ェノール類、多価カルボン酸類の量は、全量に対し15 %以下、好ましくは10%以下である。

活性水素を分子中に2個以上有する化合物としては、2 価フェノール類、多価フェノール類、多価カルボン酸類 が挙げられる。2価フェノールとしては、ピスフェノー ルAやビスフェノール下等のビスフェノール類が挙げら れる。また、多価フェノール類としては、オルソクレゾ ールノボラック類、フェノールノボラック類、トリス (4-ヒドロキシフェニル)メタン、1-〔α-メチル α-(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼンが 例示される。多価カルボン酸類としては、マロン酸、コ ハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル 酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメット酸、無水トリ メリット酸が例示される。

【0031】また、これらのポリエステル樹脂やポリオ ール樹脂は、高い架橋密度を持たせると、透明性や光沢 度が得られにくくなり、好ましくは非架橋若しくは弱い 架橋(THF不溶分5%以下)とすることが好ましい。 【0032】また、更に、桔若樹脂に非相溶のワックス の分子量分布Mw/Mnが1. ()~1. 2であることが 好ましい。理由は定かではないが、Mw/Mnを1.() ~1.2とすることで、定着時のワックスのしみ出しが 効率的に行われるため、十分な耐オフセット性が得られ るものと考えられる。

【0033】また、更に、結若樹脂に非相溶のワックス がエステル系又はオレフィン系のワックスとすること で、特に耐オフセット性が向上することが明らかとなっ た。これらのワックスは、結着樹脂に非相溶でありなが ら均一に分散されることから、トナーの定若時に耐オフ セット性を示し、特にボリエステル樹脂やボリオール樹 脂を結着樹脂として用いた場合に、その効果が高い。な お、ここでエステル系ワックスとしては、エステル結合 を有するワックスのことを示し、キャンデリラワック ・ ス、カルナウバワックス、ライスワックス等の天然ワッ クス及びモンタンワックス等を示し、オレフィン系のワ ックスとしては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレ ンワックス等を示す。

【0034】次に、本発明にも用いられるその他の材料 【0030】本発明で用いられるエポキシ基と反応する「50」について説明する。まず、結若樹脂としては、本発明の

特性からなる結若樹脂A.Bに加えて.必要に応じて以 下の樹脂を混合して使用することもできる。ポリスチレ ン。ポリロークロロスチレン、ポリビニルトルエン等の スチレン及びその置換体の単重台体:スチレン-p-ク ロロスチレン共重合体、スチレンープロピレン共重合 体、スチレン-ピニルトルエン共宜合体、スチレンービ ニルナフタリン共宣合体。スチレン-アクリル酸メチル | 共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体。スチ レンーアクリル酸ブチル共重合体、スチレンーアクリル 酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共 10 上させる目的で疎水性のシリカや酸化チタン、アルミナ 宣合体、スチレンーメタクリル酸エチル共宣合体、スチ レン-メタクリル酸プチル共重合体.スチレン-α-ク ロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロ ニトリル共宜合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共 宣合体、スチレンービニルエチルエーテル共宣合体、ス チレンーピニルメチルケトン共堂合体。スチレンーブタ ジェン共宣合体、スチレン・イソプレン共宣合体、スチ レン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン - マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル レート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、 ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ エステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、 ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、 変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂等。

11

【0035】次に、着色剤としては、イエロー、マゼン タ、シアン、ブラック各色のトナーを得ることが可能な 染顔料が使用できる。例えば、カーボンブラック、ラン プブラック、群骨、アニリンブルー、フタロシアニンブ ーダミン6G、レーキ、カルコオイルブルー、クロムイ エロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベ ンガル、トリアリルメタン系染料、等の染顔料など、従 来公知のいかなる染顔料をも単独あるいは混合して使用 し得る。これらの若色剤の使用量は、結若樹脂に対し て、通常1~30/重量%、好ましくは3~20重量%で ある。

【①036】また、トナーに帯電を付与する目的で帯電 制御剤を用い、安定した帯電量を得ることが好ましい。 この場合の帯電制御剤としては、カラートナーの色調を 損なうことない透明色から白色の物質を添加し、負極性 若しくは正極性にトナーを安定化付与することが好まし い。具体的には、正極性のものとして、四級アンモニウ ム塩類、イミダゾール金属錯体や塩類等が用いられ、負 極性のものとして、サリチル酸金属錯体や塩類、有機ホ米 \* ウ素塩類、カリックスアレン系化合物等が用いられる。 【りり37】また、本発明のトナーの粒径は、体積平均 粒径で3~10(μm)程度が好ましく、これよりも小 粒径の場合には、現像時に地汚れの原因となったり、流 動性を悪化させ、トナーの補給やクリーニング性を阻害 する場合がある。また、これよりも大粒径の場合には、 現像中のチリや、解像性の悪化等が問題となる場合があ る。

【0038】また、外添剤として、トナーの流動性を向 等を添加することができる。なお、必要に応じて、脂肪 酸金属塩(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウ ム等)や、ポリフッ化ビニリデン等を添加しても良い。 [0039]

【実施例】以下、実施例にて本発明を更に具体的に説明 するが、本発明はこれらに限定されるものではない。な お、特性測定は以下の通りに行なった。

【()()4()】② オフセット未発生温度範囲

リコー社製カラー複写機プリテール550を用いて、転 共重合体等のスチレン系共重合体:ポリメチルメタクリ 20 写紙(リコー社製タイプ6000-70W)に、イエロ ー」マゼンダーシアン、ブラックの単色及び中間色とし てレッド、ブルー、グリーンからなるベタ画像を、単色 で1. ()±(). 1 (mg/cm²) のトナーが現像され る様に調整を行ない、定着ローラーの温度が可変となる 様に調整を行なって、オフセットの発生しない温度を測 定した。なお、定若ローラーには、オイルを塗布しない 条件で評価を行なった。

【()()41】② 光沢度

上記単色画像サンブルにおいて、定着ローラー表面温度 ルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエローG、ロ 30 が160°Cの時のサンプルの光沢度を、日本電色工業社 製のグロスメーターにより、入射角60°により計測し た。この光沢は値の高い程光沢感が出る。フルカラーの コピー画像としては、適度な光沢が好まれ、10~30 %程度が好ましい。

【()()42】(3) ヘーズ度

上記単色画像サンブルを、転写紙としてリコー社製タイ プPPC-DXを用い、定着ローラー表面温度が160 ℃の時のサンプルのヘーズ度を、スガ試験機社製の直続 ヘーズコンピューターHGM-2DP型により測定し - 40 - た。このペーズ度は、墨り度とも言われ、トナーの透明 性を示す尺度として測定され、値の低いほど透明性が高 く、OHP紙を用いた場合の発色性が良好なものとな る。また、良好な発色性を示すヘーズ度の値は、30% 以下が好ましい。

【()()43】 実施例 1

4 () 重量部

(スチレン-アクリル系樹脂:スチレン/n-ブチル メタクリレート共宣合体,

軟化点:100℃, ビーク分子量 LogM:3.3)

結着樹脂 B

桔若樹脂A

60 重量部

```
特開平9-106105
                            (8)
                                             14
           (スチレン-アクリル系樹脂:スチレン/n-ブチル
            メタクリレート共宜合体,
            軟化点:123℃, ピーク分子量 LogM:3.9)
                                            5重量部
           ワックス
           (マイクロワックス
            融点:89℃, Mw=450 Mn=300 Mw/Mn=1.50)
           〈イエロートナー用〉
            ジスアゾ系イエロー顔料(C. I. Pigment
                                            5 重量部
            Yellow17)
           (マゼンタトナー用)
            キナクリドン系マゼンタ顔料(C. I. Pigment
                                            4 重量部
            Red122)
           (シアントナー用)
            鋼フタロシアニンブルー顔料(C. I. Pigment
                                            2重量部
            Blue15)
           (プラックトナー用)
            カーボンブラック
                                            6重量部
                                            2重量部
           带電制御剤
           (サリチル酸誘導体亜鉛塩)
【1)()44】上記の材料を各色毎にプレンダーで充分混
                             * で混合を行ない、イエロー、マゼンダ、シアン、ブラッ
                               ク各色のトナーを得た。本トナーを、平均粒径50 u m
台したのち、100~110℃に加熱した2本ロールに
                               のフェライト粒子にシリコーン樹脂を表面コートしたキ
よって溶融混練した。混練物を自然放冷後、カッターミ
                               ャリア100重量部に対し、各々5重量部の割合で、タ
ルで租粉砕し、ジェット気流を用いた微粉砕機で粉砕
                               ープラミキサーにて混合して、イエロー、マゼンダ、シ
後、風力分級装置を用いて各色の母体着色粒子を得た。
                               アン、ブラックの各色現像液を得た。
なお、各色母体着色粒子の体積平均粒径は、以下の通り
                               【0046】得られた現像剤をリコー社製プリテール5
であった。(体積平均粒径は、コールターエレクトロニ
                               50にセットし、定着装置にはオイルをセットしない状
クス社製のコールターカウンターモデルTA-IIにより
                               惑で、画像を出した。その結果、鮮明なフルカラー画像
計測した。)
                            30 が得られ、定若性、光沢共に良好で、オフセット余裕度
イエロー: 7. 4 (µm)
                               が高く、更にOHP紙を用いた発色性も良好なものであ
マゼンタ: 7. 5 (µm)
                               った。実施例の要約を表して(1)に、また評価結果を
シアン : 7. 6 (μm)
                               表2に示す。
ブラック: 7. 3 (μm)
                               【1) 0 4 7 】 実施例2
【0045】更に、母体着色粒子100重量部に対し
て、疎水性シリカロ、5重量部をヘンシェルミキサーに米
                                           3 () 重量部
           結着樹脂A
            (スチレン-アクリル系樹脂:スチレン/n-ブチル
            メタクリレート共黨合体,
            軟化点:100℃, ピーク分子量 LogM:4.4)
                                           70重量部
           桔菪樹脂 B
            (スチレン-アクリル系樹脂:実施例1に使用したものと同じ
            軟化点:123℃,ピーク分子量 LogM:3.9)
                                            6 重量部
           ワックス
            (バラフィンワックス
            融点: 70°C, Mw=300 Mn=240 Mw/Mn=1.25)
           若色剤
            (実施例1に同じ)
           带電制御剤
            〈実施例1に同じ)
[1)()48]上記の材料を実施例1と同様に処理して、 50 以下の体積平均粒径の母体着色粒子
```

```
特別平9-106105
                            (9)
                                            16
             15
                             *用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、鮮
イエロー: 7. 3 (µm)
                              明なブルカラー画像が得られ、定着性、光沢共に良好
マゼンダ:7.5(μm)
                               で、オフセット余裕度が高く、更にOHP紙を用いた発
シアン : 7. 4 (µm)
                               色性も良好なものであった。実施例の要約を表1-
ブラック: 7. 5 (µm)
                               (1)に、また評価結果を表2に示す。
【0049】更に、実施例しと同様に処理を行ない、各
                               【0050】実施例3
色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を米
                                           70 重量部
           結若樹脂A
           (ポリオール樹脂:低分子ビスフェノール型エポキシ樹脂
            (Mn:約36(1)、高分子ピスフェノール型エポキシ樹脂
            (Mn:約2700) ピスフェノールA型プロピレン
            オキサイド付加体のグリシジル化合物、ビスフェノールF2、p
            -クミルフェノールから合成されたポリオール樹脂
            軟化点:105℃, ビーク分子量LogM:4.0}
                                           3 () 重量部
           結若樹脂 B
           (ポリエステル樹脂:ビスフェノールAのエチレンオキサイド
            付加物と、プロピレンオキサイド付加物及びテレフタル酸、
            コハク酸誘導体、無水トリメット酸から台成されるポリ
            エステル樹脂
            軟化点:120℃, ピーク分子量しogM:4.1)
                                            5 重量部
           ワックス
           (エステルワックス: 脱遊離脂肪酸型カルナウバワックス
            融点:83℃, Mw=4600 Mn=2700
            Mw/Mn = 1.70
           若色剤
           (実施例】に同じ)
           帯電制御剤
            (実施例1に同じ)
                             ※色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を
【0051】上記の材料を実施例1と同様に処理して、
                               用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、詳
以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。
                             30 明なフルカラー画像が得られ、定若性、光沢共に良好
イエロー: 7. 6 (µm)
                               で、オフセット余裕度が高く、更にOHP紙を用いた発
マゼンダ:7.3(μm)
                               色性も良好なものであった。実施例の要約を表1-
シアン : 7. 7 (µm)
                               (1)に、また評価結果を表2に示す。
ブラック:7.2(µm)
                               【0053】実施例4
【0052】更に、実施例1と同様に処理を行ない、各※
                                           3 () 重量部
           結若樹脂A
            (スチレン-アクリル系樹脂:実施例2で用いたものと同じ
            軟化点:100℃, ビーク分子量しogM:4.4)
                                           7 () 重量部
           結着樹脂 B
            (ポリオール樹脂:低分子ビスフェノールA型エポキシ樹脂
             (Mn:680)、高分子ピスフェノールA型エポキシ樹脂
             (Mn:6500)、ピスフェノールA型エチレンオキサイド
            付加体のジグリシジル化物、ビスフェノールド、p-クミルフェノールより
            合成されたポリオール樹脂
            軟化点:1 15℃、ビーク分子型しogM:3.8}
                                            5重量部
           ワックス
            (パラフィンワックス
            融点:70℃, Mw=300 Mn=240 Mw/Mn=1.25)
           若色剤
            (実施例1に同じ)
           带電制御剤
```

```
特開平9-106105
                            (10)
                                             18
              17
            (実施例1に同じ)
                              *色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を
【0054】上記の材料を実施例1と同様に処理して、
                               用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、詳
以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。
                               明なフルカラー画像が得られ、定若性、光沢共に良好
イエロー: 7. 5 (µm)
                               で、オフセット余裕度が高く、更にOHP紙を用いた発
マゼンダ:7.6(µm)
                               色性も良好なものであった。実施例の要約を表1-
シアン : 7.8 (µm)
                                (1)に、また評価結果を表2に示す。
ブラック: 7. 3 (um)
【0055】更に、実施例1と同様に処理を行ない、各*
                                【0056】実施例5
           桔岩樹脂A
                                            70重量部
            (ポリエステル樹脂:ビスフェノールAのプロビレン
            オキサイド付加物、テレフタル酸、フマル酸、から合成
            されるポリエステル樹脂
            軟化点:105℃, ピーク分子量LogM:3.7)
                                            30)重量部
           桔若樹脂 B
            (ポリオール樹脂:実施倒4に用いたものと同じ
            軟化点:115℃, ピーク分子量しogM:3.8)
                                             5 重量部
           ワックス
            (エステル系ワックス:
            融点:80°C, Mw=4400 Mn=3800 Mw/Mn=1.16)
           若色剤
            (実施例1に同じ)
           带電制御剤
            (実施例]に同じ)
【1)057】上記の材料を実施例1と同様に処理して、
                              ※色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を
                               用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、鮮
以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。
                               明なフルカラー画像が得られ、定着性、光沢共に良好
イエロー: 7. 5 (µm)
                               で、オフセット余裕度が高く、更にOHP紙を用いた発
マゼンダ: 7. 4 (μm)
                               色性も良好なものであった。実施例の要約を表1-
シアン : 7. 3 (µm)
                                (1)に、また評価結果を表2に示す。
ブラック: 7. 7 (um)
【0058】更に、実施例1と同様に処理を行ない、各※30 【0059】実施例6
                                            6 () 重量部
            (ポリエステル樹脂: 実施例5で使用したものと同じ
            軟化点:105℃, ピーク分子量しogM:3.7)
                                            4 () 重量部
           結若樹脂B
            (ポリエステル樹脂:実施例3で使用したものと同じ
            | 軟化点:1 2 0 ℃,ピーク分子量 | LogM:4 . 1 )
                                             6重量部
           ワックス
            (ポリエチレンワックス
            融点:80℃, Mw=542 Mn=517 Mw/Mn=1.05)
           若色剤
            (実施例1に同じ)
           带電制御剤
            (実施例1に同じ)
                               色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を
【0060】上記の材料を実施例1と同様に処理して、
以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。
                               用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、鮮
                               明なフルカラー画像が得られ、定岩性、光沢共に良好
イエロー: 7. 6 (µm)
                               で、オフセット余裕度が高く、更にOHP紙を用いた発
マゼンダ:7.4(μm)
                               色性も良好なものであった。実施例の要約を表1-
シアン : 7. 5 (μm)
                                (1)に、また評価結果を表2に示す。
ブラック: 7. 2 (µm)
```

【0061】更に、実施例1と同様に処理を行ない、各 50 【0062】比較例1

```
(11)
                                              特闘平9-106105
              19
                                              20
            結若樹脂A
                                            30)重量部
            (スチレン-アクリル系樹脂:実施例2で使用したものと同じ
             軟化点:100℃, ビーク分子量しogM:4.4)
            桔若樹脂B
                                            70 重量部
            (ポリエステル樹脂: ビスフェノールAのエチレンオキサイド
             付加物とプロピレンオキサイド付加物、テレフタル酸。コハク
             酸誘導体、無水トリメリット酸より合成されたポリエステル樹脂
             軟化点: 139℃, ビーク分子量 LogM: 4.1)
            ワックス
                                             5 重量部
            (バラフィンワックス
            融点:62℃,Mw=240 Mn=190 Mw/Mn=1.26)
            (実施例1に同じ)
           带電制御剤
            (実施例】に同じ)
【0063】上記の材料を実施例1と同様に処理して、
                              *色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を
以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。
                               用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、オ
イエロー: 7. 5 (µm)
                               フセット余裕度は高いものであったが、光沢が低く、更
マゼンダ:7.6(μm)
                               にOHP紙を用いた発色性は不充分なものであった。比
シアン : 7. 4 (µm)
                             20 較例1の要約を表1-(2)に、また評価結果を表2に
ブラック: 7. 3 (µm)
                               示す.
【10064】更に、実施例1と同様に処理を行ない、各米
                                【0065】比較例2
           結若樹脂A
                                           1(1)重量部

⟨スチレン-アクリル系樹脂:スチレン/n-ブチルメタ

            クリレート共重合体
            軟化点:1 1 3 ℃,ピーク分子量LogM:4.())
           ワックス
                                              重量部
            (エステル系ワックス:実施例3で使用したものと同じ
            融点:83℃, Mw=4600 Mn=2700 Mw/Mn=1.70)
           若色剤
            (実施例1に同じ)
           帯電制御剤
           (実施例1に同じ)
【0066】上記の材料を実施例1と同様に処理して、
                              ※色トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を
以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。
                               用いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、オ
イエロー: 7. 7 (µm)
                               フセット余裕度が全く無く、更にOHP紙を用いた発色
マゼンダ: 7.3 (µm)
                               性も不充分なものとなった。比較例2の要約を表 1-
シアン : 7. 5 (µm)
                                (2) に、また評価結果を表2に示す。
ブラック: 7. 6 (μm)
                                【0068】比較例3
【0067】更に、実施例1と同様に処理を行ない、各※40
           結若樹脂A
                                            60)重量部
           (ポリエステル樹脂: 実施例5で使用したもの
            軟化点:105℃, ビーク分子量しogM:3.7)
           桔若樹脂B
                                            4 () 重量部
           (ポリエステル樹脂: 実施例3で使用したもの
            軟化点:120℃, ピーク分子量しogM:4.1)
           ワックス
                                             6 重量部
           (ポリプロビレンヴックス
            融点: 130℃, Mw=8600 Mn=2270 Mw/Mn=3.80
```

(12)

特開平9-106105

22

21 着色剤

(実施例1に同じ)

带電制御剤

(実施例1に同じ)

【10069】上記の材料を実施例1と同様に処理して、 \*トナー、更に現像剤を得た。次に、得られた現像剤を用 以下の体積平均粒径の母体着色粒子を得た。

イエロー: 7. 3 (µm)

マゼンダ:7.4 (μm)

シアン : 7. 6 (µm)

プラック: 7. 5 (μm)

いて、実施例1と同様に画像を出した。その結果、オフ セット余裕度が無く、光沢やOHP紙を用いた発色性は

評価が不可能であった。比較例3の要約を表1-(2)

に、また評価結果を表2に示す。

10 [0071]

【0070】更に、実施例1と同様に処理を行い、各色\* 【表1-(1)】

1   1/2	┢						カラートナーの補政	の発見					
15	_					店着数	盾構成						4
Ri ch	_	ナナイの		精化物	ffil A			信者権	2000年			ックスを	钱
ステンツ   (C) (LOG M) (金食前)   (C) (LOG M) (金食 M)   (C) (LOG M) (金食 M)   (C) (LOG M) (C) (	4 81 8			政化公司	K-7	調合語		<b>ሧ</b> ፞፞፞፞ <b>ፘ</b> ፞፞፞	アークや予事	東京発		極	a s
プラック スチレン 100 3.3 40 スチレン 120 8.9 60 マイクロ 2000 3 4 2000 3 4 2000 10 3 4 2000 10 3 4 2000 10 3 2 2 2 2 2 2 2 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3 3				(2)	(LOC M)	(鱼量部)		3	(Loc M)	(母母形)		<u> </u>	
イエロー シアン グラック イエロー マセンタ 熱所 マセンタ 熱原 マセンタ 熱原 マセンタ 熱原 イエロー マセンタ 熱りエステー 100 4.4 30 ボリメール 115 3.8 70 イラフィン 10 イエロー マセンタ 報覧 イエロー マセンタ 部語 イエロー フラック ボリエステ 105 3.7 70 ボリオール 115 3.8 30 エステル系 30 マセンタ 新リエステ 105 3.7 70 ボリオール 115 3.8 30 コステル系 30 クラックス イエロー マセンタ 新リエステ 105 3.7 70 ボリオール 115 3.8 30 コステル系 30 クラックス イエロー ル数語 マセンタ ボリエステ 105 3.7 60 ボリオール 115 3.8 30 コステル系 30 フックス イエロー ル数語 イエロー ル数語 イエロー ル数語 イエロー ル数語 イエロー ル数語 イエロー ル数語         100 ボリオール 115 3.8 30 コステル系 30 クックス イエロー ル数語 イエロー ル数語         100 ボリオール 115 3.8 30 コステル系 30 クックス イエロー ル数語         100 ボリオール 115 3.8 30 コステル系 30 クックス イエロー ル数語         100 ボリオール 115 3.8 30 コステル系 30 クックス イエロー ル数語         100 ボリオール 110 4.1 4.0 ボリエチンソ 80 イエロー ル数語	1	7340	メチンソー	100	3.\$	0)	スチレンー	121	<del>0</del>	9	マイグロ	<b></b>	3 3
シアン クラック イエロー マセンク 製品         AP レン イエロー マセンク 製品         100         4.4         30         ステレン イグリル (製品         100         4.4         30         ステレン ・カリル ・カラック ・カラー ・カラー ・カラー ・カラー ・カラー ・カラー ・カラー ・カラー	_	イエロー	_				アクリル				7777		
シアン         メアン         メテン         100         4.4         10         スチレン         10         イスロー できます         10         インフィン         インフィン         10         インフィン         インフィン         インフィン         インフィン         10         インフィン         インフィン         10         インフィン         インフィン         10         インフィン         インフィン         インフィン         10         インフィン         インフィン         インフィン         インフィン         インフィン         インフ	_	マセンカ					<b>拉</b>						3
イエロー アクリル イエロー アクリル 日本 イエロー アクリル イエロー 日本 イエロー アクリル ステレンー 100 4.4 30 ポリオール 115 3.8 10 スタフィン 10 ポリエステ 101 3.7 10 ポリオール 115 3.8 10 コステル系 30 コステル系 40 コンテス イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー	_	シアン										į	444
イエロー シテン メラック オーレー サービンタ マセンタ マセンタ マセンタ マセンタ イエロー イエロー クラック オリエスケ イエロー フラック オリエスケ イエロー フラック オリエスケ イエロー フラック オリエスケ イエロー クラック オリエスケ イエロー クラック イエロー クラック イエロー クラック オリエスケ イエロー クラック イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー クティ イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー	_	29.22	スチレ	<u>61</u>	7	ន	メチァンー	22	<b>5</b> -	2	バフノイン	2	
つセンク         総数         総数         総数         総数         総数         おファン         イエロー         総数         イエロー         4.0         70         ボリエステ         120         4.1         30         エステル系         4.1         4.1         4.0         カンクス           マインクー         イエロー         アクリル         カックス         イエロー         カックス         <		-ux/					アクリル				7007		7
シアン         ボリオール         105         4.0         70         ボリエステ         120         4.1         30         エステル所         43           イエロー マゼンク イエロー マゼンク ジアン         水野店 イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー イエロー		4570	_				を						57:1
プラック ボリオール 105 4.0 70 ボリエスチ 120 4.1 30 エステル形 8.3           イエロー 動類 イエロー 7クック ステレンー 100 4.4 30 ボリオール 115 3.8 30 エスチル形 8.3           マゼンク ステレンー 100 4.4 30 ボリオール 115 3.8 30 エスチル形 8.0           マゼンク 超脂 フラック ボリエスチ 105 3.7 70 ボリオール 115 3.8 30 エスチル形 8.0           マゼンク オリエステ 105 3.7 70 ボリオール 115 3.8 30 エスチル形 8.0           イエロー 小数脂 イエロー 小数脂 イエロー 小数脂 イエロー 小数脂 イエロー 小数脂 イエロー 小数脂 小様脂 小様脂 120 ボリエチレン 8.0	_	シアン											
イエロー 包括     小型       シアン シアン ブラック ステレンー 100 4.4 30 がジオール 115 3.8 70 バラフィン 70 かステント 20 かりオール 115 3.8 30 ホステル祭 30 ホステル祭 30 ボステル祭 30 ボステル祭 30 カステル祭 30 ガンケス イエロー 小型店 3.7 70 がりユール 115 3.8 30 ホステル祭 30 カンケス イエロー 小型店 3.1 60 ボウエステ 120 4.1 40 ボリエテレン 30 カンケス 7ファク イエロー 小型店 3.1 60 ボウエステ 120 4.1 40 ボリエテレン 30 カンケス 7カアク イエロー 小型店 3.1 60 ボウエステ 120 イエロー 小型店 2.7 70 かりエテレン 30 カンケス 7カアク 4カビー 小型店 2.7 7カックス 7カアク 7カアク 7カアク 7カアク 7カアク 7カアク 7カアク 7カアク	T	7970	*3	_	4.0	10	ポワイスや	120	<del>-</del>	ទ្ធ	エスデルギ	4	8 5
マゼンタ シアン イエロー マゼンタ 町間     1.4     30     ボリオール 町間     115     1.8     10     イラフィン ワンケス     10       マゼンタ マゼンタ マゼンタ シアン マゼンタ マゼンタ マゼンタ マゼンタ マゼンタ マゼンタ マゼンタ マゼン		-DIL	_				人会员				D 20 X		3 :
シアン イエロー マセンタ 副指 マセンタ 副指 フラック ボリエスケ 105 3.7 70 ボリオール 115 3.8 30 エステル系 30 イエロー ル数語 シアン フラック ボリエステ 105 3.7 70 ボリオール 115 3.8 30 エステル系 30 フンケス イエロー ル数語 マモンタ シアン イエロー ル数語 イエロー ル数語 イエロー ル数語 イエロー ル数語 イエロー ル数語 イエロー ル数語 イエロー ル数語 イエロー ル数語         3.7 70 ボリオール 115 3.8 3.0 エステル系 30 ワンケス クンケス イエロー ル数語         3.7 70 ボリオール 115 3.8 3.0 エステル系 30 ワンケス クンケス         4.1 40 ボリエチレン 30 フッケス		ケイデタ								·			1. 20
イエロー アクリル     100 ポリオール 115 115 110 パンイン 110 パンケン 20 パンケン ボリエスケ 105 3.7 70 ポリオール 115 3.8 30 エステル系 30 アンケス マセンタ ポリエステ 105 3.1 60 ポリエステ 120 イエロー ル改版 イエロー ル改版 イエロー ル改版 イエロー ル改版 イエロー ル改版 4.1 60 ポリエステ 120 イエロー ル改版 イエロー ル改版 4.1 60 ポリエステ 120 イエロー ル改版 4.1 60 ポリエチレン 30 アンケス 20 アンゲス		シナン						ì			1	Ş	9
イエロー アクリル マセンタ 創稿     プラック ボリエスケ 105     3.7     70     ポリオール 115     3.8     30     スステルボ 30       イエロー 小数語 マゼンタ ボリエステ 105     3.1     60     ポリエステ 120     4.1     40     ポリエテレン 80       イエロー 小数語 イエロー 小数語     4.1     40     ポリエテレン 80	T	17772	ステレ	200	-	<u></u>	イーオード			2	イナハイン	=	3 5
マゼンタ 割脂     3.7     70     ポリオール 115     3.8     30     エステル系 80       イエロー 小斑店 マゼンタ ポリエステ 105     3.1     70     ポリエステ 105     3.1     40     ポリエチレン 80       イエロー 小松店 イエロー 小松店     小松店     0.0     ポリエチレン 80		イエロー	_				金数				700V		747
シアン プラック ボリエスケ 105     3.7     70     ポリオール 115     3.8     30     エステル茶 80       イエロー 小樹脂 マゼンタ シアン イエロー 小樹脂 イエロー 小樹脂     5.1     40     ポリエテレン 80		タイネク											67 · Y
プラック ボリエスケ 105     3.7     70     ポリオール 115     3.8     30     ホスアル米 40       イエロー 小弦店     カアン     カアン     カアン     カリエステ 105     3.1     40     ポリエチレン 80       イエロー 小弦店     カセンケ     カアン     カンケス     カンケス     カンケス     カンケス     カンケス		シアン									1	1	
イエロー 小弦店     位配     ウンテス       マセンタ ンアン イエロー 小弦店     3.1     40     ボリエチレン 80       マレンタ マセンタ     イエロー 小弦店     ウンクス	1	7972	#72		3.1	2	サンドーラ		M.	8	オストとよ	2	04F4
ルセンタ     イファン     ボリエスア     105     3.7     40     ボリエチレン     80       イエロー 小街店     ・大田田 小街店     ・大田田 小街店     ・大田田		イエロー					84				アッケス		20%
<u>シアン</u> <u>プラック</u> ポリエステ 105 3.7 60 ポリエステ 120 4.1 40 ポリエチレン 80 イエロー A街店 マゼンタ		タイチャ											<b>61 .</b> 7
プラック ポリエステ 105     3.1     40     ポリエステ 105     3.1     40     ポリエテレン 80       イエロー 小街店     クンクス		シアン											
クを記   クを記   クルック	I	7322	ポリエ		3.1	01	小八十四六		<b>:</b>	\$	ーチンドヤアン		279
		イエロー	$\overline{}$				が推造				7274		3
		マセンク		<del></del>									r. co

[0072]

															ı	(13)						明平	9 -	- 1 (	6	10	5
		_			,			13				_			٦		[	001	73]		24						
		铁	Mw	Mw/Mn	240	130	1.28	ACAN	0440	3 -	:	8680	2210	or .				表2]									
		ワックス構成	10°	3	29	<b> </b>		44	<b>,</b>			130														•	
			松		スサフィン格	7777		+744.4	E 1 4 1	\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \		ポリプロピレ	7000%														
			新加東	(全長部)	10				1			40				10											
		旗B	ピーク	(10c M)	1.1				ı			1.1															
の構成		結常如服B	軟化有	£	139				1			120															
カラートナーの構成	宣傳政		相原	1	メチンソー	アクリル	報題		1			ポリエステ	A.\$94BP	PE CALL		20											
	結婚無阻備政		茶加量	(有由信)	2				8			3															
		E A	ピーク	(106 M)	4.0				<b>⇒</b>			3.7															
		報	教行項によっ	Ð	2			1	517			0.0			į												
			ゼ		スチレンー	727A	<b>44.0</b>		メヤアジェ	ナクタル	五	ポロエステ	7			30											
		サイ			プラック	140-	マセンカ	11.	7730	4401	かだング	7404		イオローマポンタ	ンナン												
			# :	<b>A E</b>	-				κ۷			۲,	ه														

26

25

		岛質評価結果		
:	•	定常特性	\\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\	
	オフセット未発生	定着ローラー	-温度:160℃	判定
	定岩溫庚範圍	光沢度	ヘーズ度	
	<b>(C)</b>	(%)	(%)	
実施例1	130~180	17	2 4	0
実施例2	130~190	15	2 5	0
突施例3	130~200	20	2 2	0
实施例 4	120~200	2 1	20	0
実施例 5	120~200	21	20	0
实施例6	120~210	2 2	18	0
比較例1	140~220	3	60	×
比較例2	140~160	10	40	×
比較例3	210~220	評価不可能	評価不可能	×

#### [0074]

【発明の効果】請求項1のカラートナーは、少なくとも 結若樹脂、若色剤及びワックスからなるカラートナーに おいて、結若樹脂は、互いに相溶する軟化点85~11 ①での結若樹脂Aと、軟化点115~135℃の結若樹 脂Bを含み、しかも結若樹脂中に結若樹脂とは非祖溶の 融点65~90℃のワックスが分散されているものとし たことから、定若ローラーにオイルを塗布することなし 30 に、①良好な定若性を示し、②光沢性、透明性が高く、 ③高温オフセットが十分に防止されるものとなる。

【0075】請求項2のカラートナーは、前記結若樹脂 A及びBの分子量分布において、いずれも分子量しog Mが3.5~4.5のメインピークを持つものとしたことから、定着されたトナー面の平滑性がより向上し、更に光沢性、透明性が向上するという効果が加わる。

【0076】請求項3のカラートナーは、前記結着樹脂 A及びBがポリエステル樹脂又はポリオール樹脂からな\* \*るものとしたことから、定着性、光沢性、透明性が更に 向上するという効果が加わる。

【0077】請求項4のカラートナーは、前記ポリエステル樹脂が、前記一般式(I)で示されるジオール成分と、前記一般式(II)又は(III)で示される2価カルボン酸若しくはその無水物を主成分とする酸成分、とを縮合重合して得られるものとしたことから、定着性、光沢性、透明性が更に向上するという効果が加わる。

【0078】請求項5のカラートナーは、前記結着樹脂 に非相溶のワックスの分子量分布Mw/Mnが1、0~ 1、2であるものとしたことから、耐オフセット性が更 に向上するという効果が加わる。

【0079】請求項6のカラートナーは、前記結着樹脂に非钼溶のワックスがエステル系又はオレフィン系のワックスであるものとしたことから、耐オフセット性が更に向上するという効果が加わる。

#### フロントページの続き

#### (72)発明者 岩本 底敏

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内 (72)発明者 宮元 聡

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内

(72)発明者 鈴木 智英

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内